BEZIEHUNGEN

ZWISCHEN

KÖRPERFARBE UND KONSTITUTION

VON

OXYKETONEN UND OXYAZOKÖRPERN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 1. AUGUST 1904

VON

M. BENNETT BLACKLER

AUS LONDON.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1905.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg im Winter-Semester 1901 begonnen und im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig im Sommer-Semester 1904 vollendet. Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich auch an dieser Stelle für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg im Winter-Semester [illegible] begonnen und im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig im Sommer-Semester [illegible] vollendet. Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich auch an dieser Stelle für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Einleitung.

Wie A. Hantszch[1]) gezeigt hat, sind zahlreiche farblose Wasserstoff-Verbindungen, die farbige Salze, beziehungsweise farbige Ionen erzeugen, Pseudosäuren; z. B. Nitroform, Äthylnitrolsäure, Violursäure und verwandte Oximidoketone. Dies hat ihn veranlaßt den Satz aufzustellen: Wenn eine farblose Wasserstoff-Verbindung farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, so ist dieselbe eine Pseudosäure.

Die Konsequenzen dieses Satzes sind ziemlich weittragend: es erscheinen hiernach z. B. alle Indikatoren als Pseudosäuren, beziehungsweise Pseudobasen; denn die eigentliche Ursache des Farbenumschlags beim Umschlag der sauren Reaktion in eine alkalische (oder umgekehrt) ist alsdann primär nicht eine Änderung des Ionenzustandes, sondern eine Änderung der Konstitution, ganz im Sinne der älteren, rein chemischen Auffassung von der Natur derartiger Farbstoffe, beziehungsweise Indikatoren.

Zu den Stoffen, die an sich farblos sind, aber farbige Salze geben, gehören auch zahlreiche Oxyketone, vorwiegend der Benzolreihe. Ich habe dieselben auf Veranlassung von Prof. Hantzsch samt ihren Salzen sowie ihren Alkyl- bezw. Acylderivaten auf das Vorhandensein bezw. Fehlen von Körperfarbe genau untersucht und zwar mit folgendem Resultat: die Acyl- und Alkylderivate aller Oxyketone sind stets farblos, falls sie nicht von farbigen Ketonen oder Chinonen, z. B. vom Anthrachinon, derivieren. Farbe tritt erst bisweilen bei den freien Oxyketonen, also den Wasserstoff-Verbindungen, und noch häufiger und intensiver bei ihren Alkalisalzen bezw. Ionen auf. Hiernach lassen sich die von mir untersuchten

1) Berl. Ber. 32, 578.

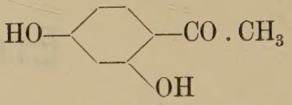
Körper in folgende Gruppen sondern, deren einzelne Repräsentanten teils früheren Arbeiten, teils meinen Versuchen entnommen sind.

I. Sämtliche Glieder — also Alkyl- und Acylverbindungen, Wasserstoff-Verbindungen und Alkalisalze — farblos:

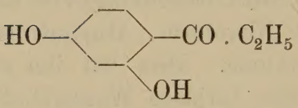
o-, m- und p-Oxyacetophenon[1].

$HO . C_6H_4 . CO . CH_3$

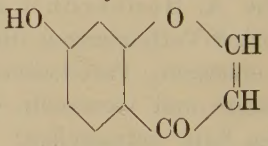
Methyl-2, 4-Dioxyphenylketon[2] *)



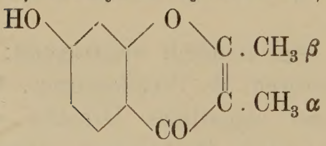
Propionylresorcin[3] *).



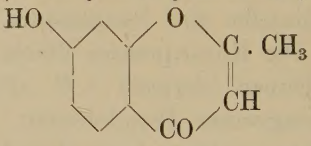
3-Oxychromon[4].



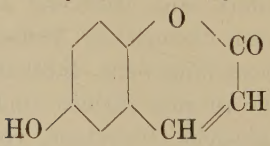
α-β-Methyl-3-Oxychromon[5].



β-Methyl-3-Oxychromon[6].



Metaoxycumarin[7].
6-Oxy-1, 2-Benzopyron.



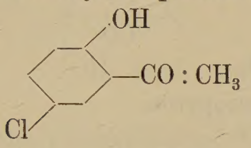
Die Zahl der hierher gehörigen Verbindungen würde sich natürlich noch erheblich vergrößern lassen; es sind überhaupt nur solche Körper unter I. angeführt, die in gewissen Beziehungen zu Repräsentanten der nachfolgenden Gruppen stehen.

---

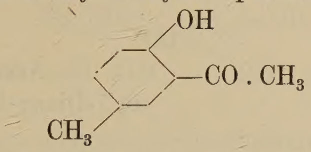
1) Tahara, Berl. Ber. 25, 1309.
2) Nencki, Sieber, J. pr. Ch. 23 (2) 148.
3) Goldzweig, Kaiser, J. pr. Ch. (2) 43, 91.
4) Kostanecki Tambor, Paul, Berl. Ber. 34, 2475.
5) Kostanecki, Lloyd, Berl. Ber. 34, 2948.
6) Pechmann, Welsh, Berl. Ber. 17, 1649.
7) Bloch, Kostanecki, Berl. Ber. 33, 471.
*) Diese Dissertation.

II. Alkyl- und Acylverbindungen farblos; Wasserstoff-Verbindungen ebenfalls noch farblos; Alkalisalze gelb:

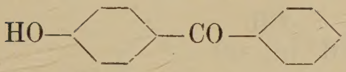
m-Chlor-o-Oxyacetophenon [1]) *).



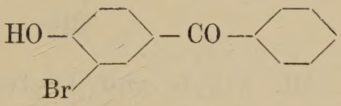
m-Methyl-o-Oxyacetophenon *).



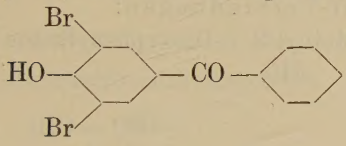
p-Oxybenzophenon [2]) *).



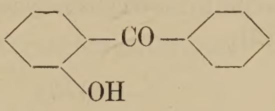
p-Oxy-m-Brombenzophenon *).



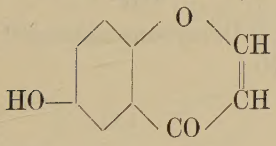
p-Oxy-m-Dibrombenzophenon *).



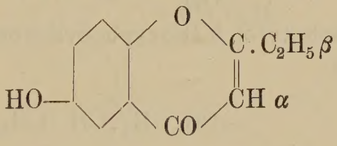
o-Oxybenzophenon [3]).



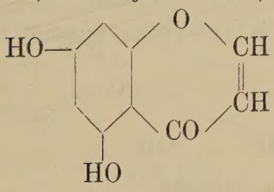
2-Oxychromon [4]).



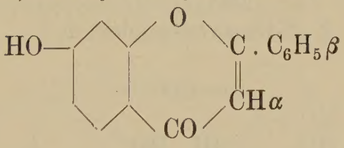
β-Aethyl-2-Oxychromon [5]).



1, 3-Dioxychromon [6]).



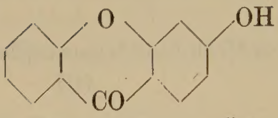
β-Phenyl-3-Oxychromon [7]).



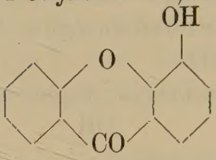
---

1) Nencki, Stoeber, Berl. Ber. 30, 1769.
2) Döbner, Ann. 210, 250.
3) Ullman, Goldberg, Berl. Ber. 35, 2811.
4) David, Kostanecki, Berl. Ber. 35, 2549.
5) Kostanecki, Tambor, Berl. Ber. 34, 1694.
6) Kostanecki, de Wildt, Berl. Ber. 35, 861.
7) Emilewicz, Kostanecki, Berl. Ber. 31, 696.
*) Diese Dissertation.

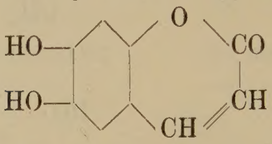
3-Oxyxanthon[1].



4-Oxyxanthon[2].

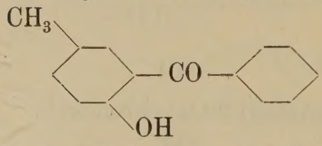


Äskuletin[3].
6, 7-Dioxy-1, 2-Benzopyron.

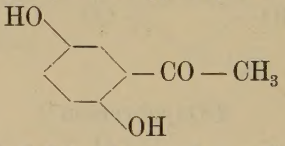


III. Alkyl- und Acylverbindungen farblos; Wasserstoff-Verbindungen schwach farbig, Alkalisalze intensiver farbig als die Wasserstoff-Verbindungen:

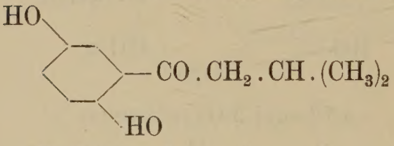
m-Methyl-o-Oxybenzophenon[4]*).



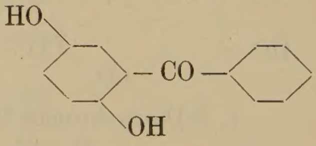
Methyl-2, 5-Dioxyphenylketon[5].



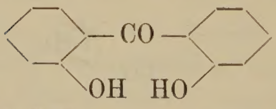
Isobutyl-2, 5-Dioxyphenylketon[6].



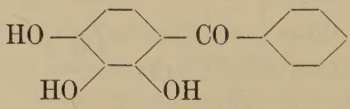
2, 5-Dioxybenzophenon[6].



2, 2′-Dioxybenzophenon[7].



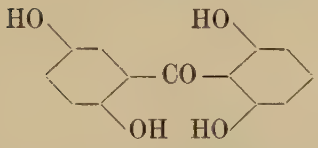
2, 3, 4-Trioxybenzophenon[8].



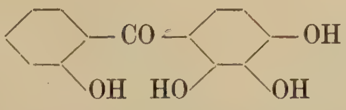
---

1) Kostanecki, Nessler, Berl. Ber. 24, 3981.
2) Kostanecki, Rutishauser, Berl Ber. 25, 1649.
3) Tahara, Berl. Ber. 23, 3347. Liebermann, Knietsch, Berl. Ber. 13, 1591.
4) Betteridge, Dissertation Heidelberg, 1898.
5) Nencki, Schmidt, J. pr. Ch. (2) 23, 546.
6) Klinger, Standke, Berl. Ber. 24, 1340.
7) Richter, J. pr. Ch. (2) 28, 285. Graebe, Feer, Berl. Ber. 19, 2611.
8) Graebe, Eichengrün, Ann. 269, 299.
*) Diese Dissertation.

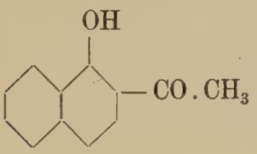
2, 5, 2′, 6′-Tetraoxydiphenylketon[1]).



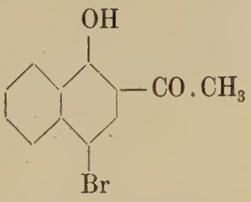
2, 2′, 3′, 4′-Tetraoxydiphenylketon[2]).



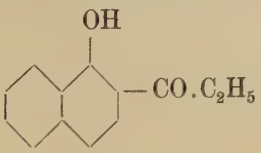
α-Oxynaphtylmethylketon[3]) *).



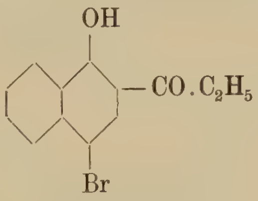
Brom-α-Oxynaphtylmethylketon *)



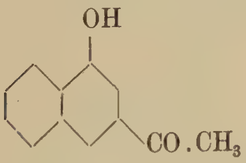
α-Oxynaphtylaethylketon[4]) *).



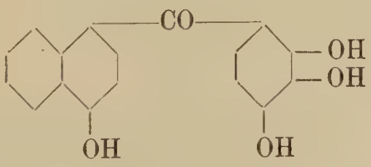
Brom-α-Oxynaphtylaethylketon *).



α-Oxynaphtyl-3-Methylketon[5]).

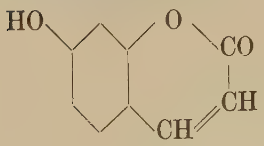


Tetraoxynaphtylphenylketon[2]) *).

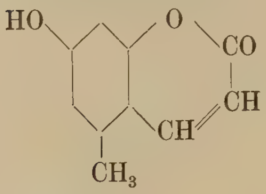


1) Bayer, Ann. 155, 259.
2) Graebe, Eichengrün, Ann. 269, 299.
3) Friedländer, Berl. Ber. 28, 1946.
4) Goldzweig, Kaiser, J. pr. Ch. (2) 43, 95.
5) Erdmann, Berl. Ber. 21, 636.
*) Diese Dissertation.

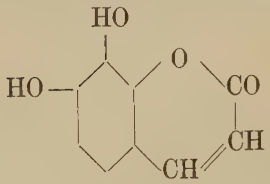
Umbelliferon[1]).



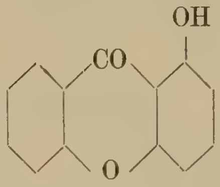
Homoumbelliferon[2]).



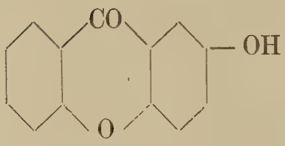
Daphnetin[1]).



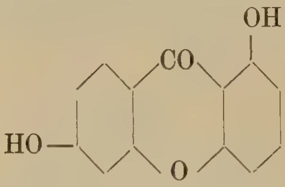
1 Oxyanthon[3]).



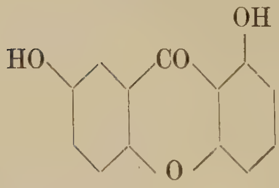
2-Oxyxanthon[4]).



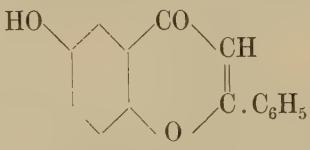
1, 6-Dioxyxanthon[5]).



1, 7-Dioxyxanthon[3]) [5]) [6])
(Euxanthon).



6-Oxy-2-Phenyl-1, 4-Benzopyron[7]).



---

1) Pechmann, Berl. Ber. 17, 932.

2) Pechmann, Welsh, Berl. Ber. 17, 1649.

3) Graebe, Ann. 254, 290. Kostanecki, Rutishauser, Berl. Ber. 25, 1648.

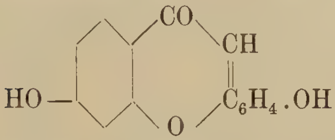
4) Kostanecki, König, Berl. Ber. 27, 1995.

5) Bistrzycki, Kostanecki, Berl. Ber. 18, 1987. Kostanecki, Berl. Ber. 27, 1992.

6) Graebe, Aders, Ann. 318, 365.

7) Kostanecki, Levi, Tambor, Berl. Ber. 32, 321.

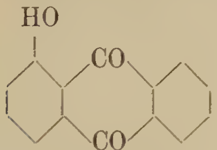
7-Oxy-2-(4-Oxyphenyl)-1, 4-Benzopyron [1]).



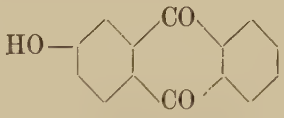
Sind auch Alkyl- und Acylverbindungen farbig, wie bei Anthrachinon-Derivaten, so lässt sich, trotz der Farbigkeit sämtlicher Derivate, doch eine ähnliche Reihenfolge aufstellen; nämlich:

IV. Acyl- bezw. Alkylverbindungen schwach farbig, Wasserstoff-Verbindungen mindestens ebenso, meist etwas intensiver farbig — Alkalisalze stets viel intensiver farbig.

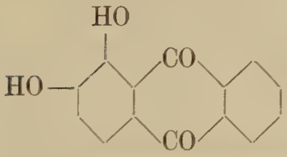
1-Oxyanthrachinon [2]).



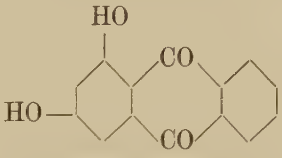
2-Oxyanthrachinon [3]).



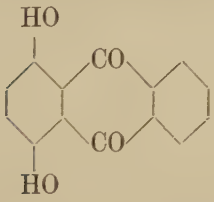
Alizarin [4]) *).



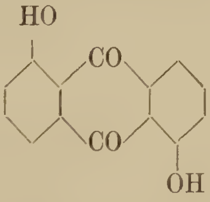
1, 3-Dioxyanthrachinon [5]).



1, 4-Dioxyanthrachinon [6]).



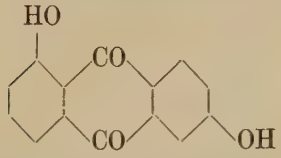
1, 5-Dioxyanthrachinon [7]).



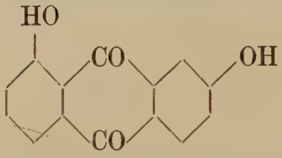
---

1) Kostanecki, Osius, Berl. Ber. 32, 321.
2) Römer, Berl. Ber. 15, 1793.
3) Graebe, Liebermann, Ann. 160, 141.
4) Perkin Berl. Ber. 9, 281. Baeyer, Berl. Ber. 9, 1232.
5) Liebermann, Ann. 183, 215.
6) Liebermann, Ann. 212, 11. Liebermann, Giesel, Berl. Ber. 8, 1647.
7) Schunk, Roemer, Berl. Ber. 11, 1178. Liebermann, Dehnst, Berl. Ber. 12, 1289.
*) Diese Dissertation.

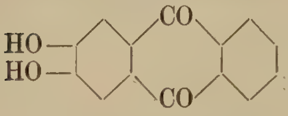
1, 6-Dioxyanthrachinon[1]).



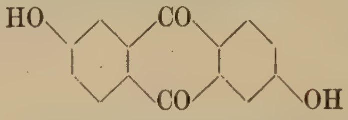
1, 7-Dioxyanthrachinon[2]).



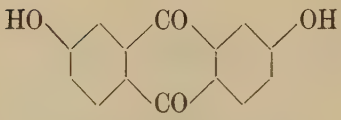
2, 3-Dioxyanthrachinon[3]).



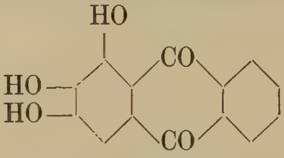
2, 6-Dioxyanthrachinon[4]).



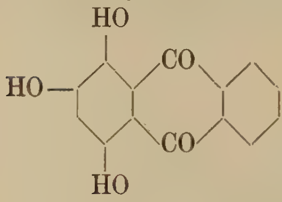
2, 7-Dioxyanthrachinon[5]).



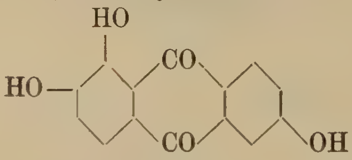
1, 2, 3-Trioxyanthrachinon[6]).



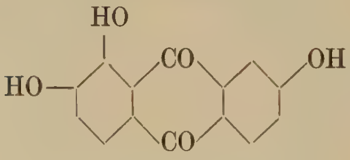
1, 2, 4-Trioxyanthrachinon[7]).



1, 2, 6-Trioxyanthrachinon[8]).



1, 2, 7-Trioxyanthrachinon[9]).



---

1) Liebermann, Berl. Ber. 12, 186.
2) Schunk, Roemer, Berl. Ber. 10, 1225. Berl. Ber. 11, 972.
3) Schöller, Berl. Ber. 21, 2503.
4) Perkin, J., 1873, 449. Schunk, Roemer, Berl. Ber. 9, 379.
5) Roemer, Schwarzer, Berl. Ber. 15, 1041.
6) Perkin, Hummel, Trans chem. Soc. 63, 1171. Trans chem. Soc. 67, 819.
7) Schunk, Roemer, Berl. Ber. 10, 551. Liebermann, Ann. 183, 192.
8) Jellinek, Berl. Ber. 21, 24, 25. Schunk, Roemer, Berl. Ber. 10, 1822.
9) Schunk, Roemer, Berl. Ber. 9, 679.

Zur Ermittelung des Ursprungs und der Bedeutung der Körperfarbe bei diesen Verbindungen haben wir nicht von den Wasserstoff-Verbindungen, sondern von den Alkyl- und Acylverbindungen auszugehen, da bei diesen, und nur bei diesen, ganz einfache und durchsichtige Verhältnisse vorliegen. Die zahlreichen Alkyl- oder Acylverbindungen der Oxyketone oder Oxychinone sind entweder farblos oder besitzen höchstens dieselbe Farbe und dieselbe Farbintensität wie das ursprüngliche Keton oder Chinon; ist dieses farblos, so sind auch die Alkyl- und Acylderivate ausnahmlos farblos; ist es farbig, so sind die betr. Derivate entweder trotzdem farblos, oder höchstens (wie bei der Reihe des Anthrachinons) von gleicher Farbe. Die oben zusammengestellten 58 Beispiele belegen also den Satz; daß durch Einführung von solchen Gruppen, die wie OCH_3, $OCO.CH_3$, $OCO.C_6H_5$ keine konstitutive Veränderung im Kern hervorbringen können, auch das Lichtabsorptionsvermögen nicht wesentlich verändert wird.

So selbstverständlich diese Tatsache auch erscheint, so ist sie doch deshalb hervorzuheben, weil die Alkalisalze der oben unter II.—IV. angeführten Oxyketone intensiv farbig sind. Denn um diese Tatsache zu erklären, kann man doch nicht annehmen, daß die bloße Substitution eines Alkalimetalls, z. B. an Stelle von CH_3 oder $CO.C_6H_5$, Körperfarbe erzeugt; es müßten dann die Alkalimetalle Chromophore sein und dem widerspricht die Beobachtung, daß in allen Fällen, in denen konstitutive Veränderung ausgeschlossen ist, aus farblosen Säuren oder Säureestern niemals farbige Alkalisalze hervorgehen. Dies zwingt zu dem, schon von Hantzsch gezogenen, anfangs erwähnten Schluß, dass bei der Bildung farbiger Salze aus farblosen Estern oder Acylderivaten die Ursache des Auftretens der Körperfarbe, auf einer konstitutiven Veränderung infolge der Salzbildung beruhen muß.

Die Wasserstoff-Verbindungen sind nun nach obiger tabellarischer Zusammenstellung hinsichtlich ihrer Körperfarbe Verbindungsglieder zwischen den farblosen Alkyl- bezw. Acylverbindungen einerseits, und den farbigen Alkalisalzen bezw. Ionen andererseits. Manchmal sind sie noch farblos, manchmal schon farbig, aber stets in geringerem Grade, als die Alkalisalze; sie verändern manchmal die Intensität ihrer Farbe je nach der Natur des Lösungsmittels und sind beispielsweise in Ligroin-Lösungen stets schwächer farbig als in anderen Medien.

Die Farbe solcher Wasserstoffverbindungen (freier Oxyketone) läßt sich, unter Berücksichtigung der Farblosigkeit der Alkyl- und Acylverbindungen, ebensowenig wie die der Salze durch die Annahme erklären, daß das Wasserstoffatom (wie die Alkalimetallatome) Chromophore seien, zumal die Farbe der Wasserstoffverbindung nach den Bedingungen (Lösungsmittel und Temperatur) variiert.

Diese Erscheinungen sind vielmehr ebenfalls durch Veränderung der Konstitution der Wasserstoff-Verbindung und deren besonders leichten „Konstitutionswechsel“ zu erklären. Ist die freie Wasserstoff-Verbindung farblos wie ihre Alkyl- oder Acylderivate, so ist sie natürlich ein echtes, konstitutiv unverändertes Oxyketon; ist aber das sogenannte freie Oxyketon farbig, so enthält es mindestens gewisse Mengen einer isomerisierten Form, die man als chinoide bezeichnen kann, da eine andere Atomverschiebung als die folgende nicht möglich ist.

Phenoltypus; farblos. Chinontypus; farbig.

Diese Verschiebung wird aber bei der Wasserstoff-Verbindung besonders leicht in beiden möglichen Richtungen verlaufen und damit zu einem Gleichgewicht beider Formen führen, das sich je nach den Bedingungen (der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur) verschieben wird; die Verschiebung von links nach rechts wird durch eine Vertiefung des Farbentons in Erscheinung treten, während der umgekehrte Vorgang sich durch Aufhellung anzeigen wird. Da der chinoide Typus zugleich der stärker saure ist, (Enole mit einer Hydroxylgruppe an einer wirklichen Doppelbindung —C(OH)=C sind stärker sauer als Phenole, die keine echten Doppelbindungen enthalten), so wird dieser Typus in den Salzen noch stärker, bezw. ausschließlich auftreten: und in der Tat sind die Alkalisalze am intensivsten farbig. Man hat also, wenn das betreffende Oxyketon farblos ist und farbige Alkalisalze bildet, einen Spezialfall des anfangs zitierten, allgemeinen Satzes: das betreffende Oxyketon ist alsdann eine Pseudosäure. Diese Verhältnisse lassen sich also jetzt allgemein folgendermaßen darstellen.

Bei der Feststellung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution hat man zunächst nicht von der Wasserstoff-Verbindung, sondern von Alkyl- und Acylverbindungen auszugehen, da bei umlagerungsfähigen Komplexen die Konstitution dieser Verbindungen mit unbeweglichen Radikalen stets sicher bestimmt ist. Da ferner bei Ausschluß jeder Möglichkeit einer intramolekularen Umlagerung Wasserstoff- und Alkylverbindungen farblos (oder von gleicher Farbe) sein müssen, in einfacher Konsequenz des Umstandes, daß die Reihe C_nH_{2n+1} für $n = 0$ in H übergeht, so folgt daraus: *Jeder Farbenunterschied zwischen einer Wasserstoff-Verbindung und dem zugehörigen Alkyl- oder Acylderivat ist die Ursache einer Konstitutionsunterschiedes*, der dadurch entsteht, daß der Wasserstoff eine andere (eventuell wechselnde) Stellung einnimmt, als das fest fixierte Alkyl oder Acyl. Man kann dies also in vorliegendem Falle so aussprechen: Wenn, wie bei vielen aromatischen Oxyketonen, deren Alkyl- und Acylverbindungen farblos, die freien Oxyketone von schwacher Farbe und von veränderlicher Farbintensität sind, und endlich die Alkalisalze bezw. Ionen noch stärker farbig sind, so entsprechen die Alkylverbindungen dem Typus des Phenols oder der Pseudosäure, die Alkalisalze dem der echten chinoiden Säure; die Wasserstoff-Verbindungen sind bewegliche Gleichgewichte oder feste Lösungen von farbiger echter Säure und farbloser Pseudosäure:

Alkylderivate.
$R.CO.C_6H_4.OCH_3$
farblos.

Wasserstoff-Verbindung.
$[R.CO.C_6H_4.OH \rightleftarrows R.C(OH):C_6H_4:O]$
farblos. farbig.

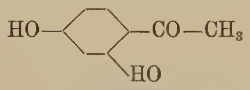
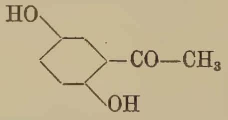
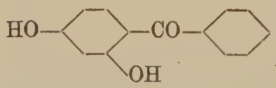
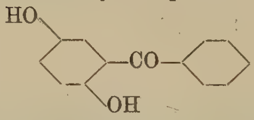
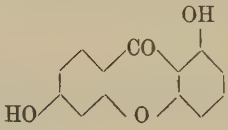
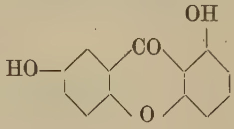
Alkalisalze.
$R.C(OMe):C_6H_4:O$
farbig.

Die Wasserstoff-Verbindung stellt tatsächlich ein „bewegliches“ Gleichgewicht dar, da sich das Gleichgewicht und damit die Farbe mit der Temperatur und mit der Natur des Lösungsmittels verändert. Sogar im festen Zustande besteht sie bisweilen als feste Lösung in beiden Zuständen.

Da gemäß der obigen tabellarischen Zusammenstellung das Auftreten und die Intensität der Farbe bei verschiedenen Oxy-

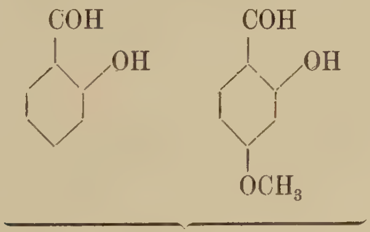
ketonen verschieden ist, so ist damit angezeigt, daß die Tendenz zur intramolekularen Umlagerung hier wie in allen Fällen von der Konstitution (Natur der Substituenten) der betr. Oxyketone beeinflußt wird. Die einfachsten aromatischen Oxyketone — o- und p-Oxyacetophenon — sind an sich farblos und bilden farblose Salze; dies gilt auch für 2, 4-Oxyacetophenon, Propionylresorcin, 3-Oxychromon und dessen α- und β-Derivate, sowohl wie für das Metaoxycumarin.

Der dem o-Oxyacetophenon (= Oxyphenylmethylketon) verwandte Körper der Naphtalinreihe, α-Oxynaphtylmethylketon, bildet aber im Unterschiede von o-Oxyacetophenon nicht bloß farbige Salze, sondern ist schon an sich schwach gelb. Auch durch Einführung von Phenyl an die Stelle von Methyl wird die chinoide Form begünstigt. Denn o-Oxybenzophenon und β-Phenyl-3-Oxychromon sind zwar farblos, bilden aber schon farbige Salze, während die Salze des o-Oxyacetophenons und β-Methyl-3-Oxychromons farblos sind. Ganz ähnlich wirken zwei Hydroxylgruppen, wenn die eine in der Ortho- und die andere in der Meta-Stellung zur Karbonylgruppe eines Ketons bezw. Xanthons steht. Daß diese Begünstigung des farbigen Anteils auch durch die Stellung der 2 OH-Gruppen bedingt ist, zeigt folgende Tabelle, in der die Stellungsisomeren Dioxyketone und Dioxyxanthone verglichen sind.

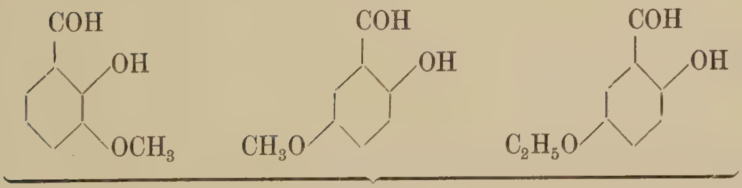
2, 4-Dioxyacetophenon. 	Farblos; Salze auch farblos.	2, 5-Dioxyacetophenon. 	Schwach gelb; Salze stark gelb.
2, 4-Dioxybenzophenon. 	Farblos; Salze gelb.	2, 5-Dioxybenzophenon. 	Intensiv gelb; Salze gelb-rot.
1, 6-Dioxyxanthon. 	Schwach gelb; Salze gelb.	(Euxanthon) 1, 7-Dioxyxanthon. 	Intensiv gelb; Salze intensiv gelb.

Wird also eine zweite Hydroxylgruppe eingeführt, so begünstigt diese in p-Stellung zur ersten Hydroxylgruppe (also in m-Stellung zum Karbonyl) den chinoiden Typus mehr als in m-Stellung. Auch Methoxyl- und Methylgruppen verhalten sich ähnlich; denn 5-Methyl-2-Oxyacetophenon bildet farbige Salze, während die Salze des einfachen o-Oxyacetophenons farblos sind und sogar freies 5-Methyl-2-Oxybenzophenon deutlich gelb ist, also selbst im festen Zustande ein Gleichgewicht der farbigen und farblosen Form bildet, was beim o-Oxybenzophenon ebenfalls nicht der Fall ist.

Bei den Oxyketonen und deren Derivaten liegen keine Beispiele vor, wie eine Methoxylgruppe auf das Gleichgewicht zwischen farblosem Phenoltypus und farbigem chinoiden Typus einwirkt; wohl aber zeigt das Verhalten der folgenden o-Oxaldehyde, daß Methoxyl (und Äthoxyl) auch hier in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl, nicht aber in m-Stellung, sehr zugunsten des farbigen Typus wirkt.



farblos.

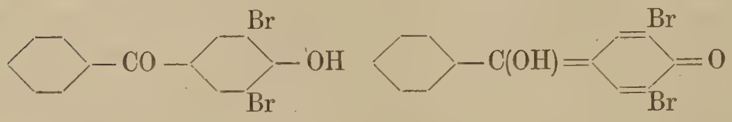


gelb.

Oxyxanthone sind mit Ausnahme der 6- und 7-Monooxykörper schwach gelb und bilden ausnahmslos gelbe Salze. Die Wirkung von mehreren Hydroxylgruppen folgt auch hier der oben erörterten Regel, indem schon das freie Euxanthon, mit zwei Hydroxylgruppen in o- und m-Stellung zur Karbonylgruppe, intensiv gelb ist.

Am bemerkenswertesten ist, daß Halogenatome in Nachbarstellungen zum Phenolhydroxyl den farblosen Phenoltypus begünstigen, wohl indem sie das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe in ihrer Nähe festhalten. Es ist also von den beiden desmotropen Zuständen

mehr begünstigt weniger begünstigt



Dies zeigt sich z. B. darin, daß die Salze des bromfreien p-Oxybenzophenons farbig (also chinoide Salze), die des Dibromsubstitutionsproduktes aber farblos (also Phenolsalze) sind.

Oxyazokörper zeigen übrigens nach meinen Versuchen ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie soeben bei den Oxyketonen nachgewiesen worden sind. Beide Körperklassen sind sowohl hinsichtlich ihrer Formel, als auch ihrer Tautomerie oder besser „Pseudomerie“ miteinander vergleichbar,

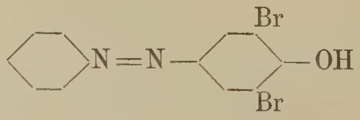
$$C_6H_5 . CO . C_6H_4 . OH \rightleftarrows C_6H_5 . C(OH) : C_6H_4 : O$$

$$C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . OH \rightleftarrows C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : O$$

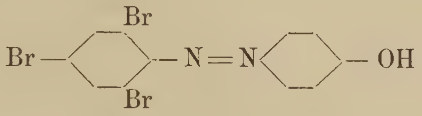
Echte Phenole Chinoide Pseudophenole,

nur natürlich mit dem Unterschiede, daß die echten Oxyazokörper, entsprechend den obigen Formeln, umgekehrt wie die echten Oxybenzophenone stärker sauer sein werden als die isomeren ψ-Phenole.

Auch bei den Oxyazokörpern ziehen also die Halogene das bewegliche Wasserstoffatom möglichst nahe an sich heran; die saure Form, also die des echten Oxyazobenzols, wird, was selbstverständlich erscheint, durch Negativierung des sauerstofftragenden Benzolkerns begünstigt, z. B. in Dibromoxyazobenzol



sie wird aber, was an sich auffallend erscheint, durch Negativierung des sauerstofffreien Benzolkerns vermindert; denn das Tribrombenzolazo-Phenol

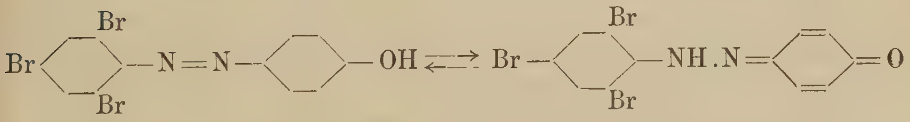


ist viel schwächer sauer als Oxyazobenzol.

Letztere Erscheinung — also die Herabminderung des sauren Charakters trotz der Einführung von Halogen — ist eben nur dadurch zu erklären, daß bei diesem Tribromderivat die Form des Chinonhydrazons deshalb noch mehr begünstigt ist, als beim bromfreien Körper, weil alsdann das Wasserstoff-Atom von den drei Bromatomen in möglichste Nähe gezogen, bezw. als Imidowasserstoff festgehalten wird.

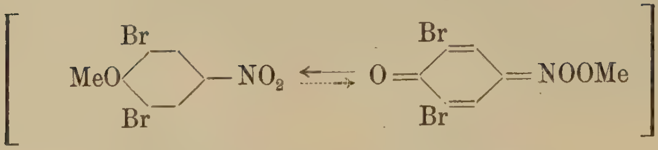
Mehr begünstigt. Weniger begünstigt.

Weniger begünstigt. Mehr begünstigt.



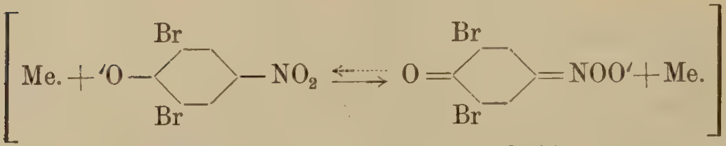
Ähnliches gilt übrigens auch für die Beziehung zwischen p-Nitrophenol und dessen 2, 4-Dibromderivat; 2, 4-Dibrom-p-Nitrophenol ist wie p-Nitrophenol selbst farblos, seine Salze sind zwar im festen Zustande weniger intensiv farbig; dagegen in alkalischer Lösung intensiver farbig als die des gewöhnlichen p-Nitrophenols. Es ist also im festen Zustande der Phenoltypus, in den Lösungen der chinoide Typus bevorzugt.

Fest: schwach farbig.



farblos farbig.

In Lösung: stark farbig.



farblos farbig.

Bemerkenswert ist schließlich das Resultat verschiedener kolorimetrischer Versuche mit Oxyazobenzol und einigen seiner Derivate, die in der Absicht angestellt wurden, etwaige Verschiedenheit der Körperfarbe zwischen unzweifelhaften Oxyazoverbindungen und unzweifelhaften Chinonhydrazonen aufzufinden. Echte Oxyazobenzolderivate von der Form $C_6H_5N:N.C_6H_4.OR$, nämlich seine Äthyl-, Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen, besitzen in allen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Ligroin, in dem sie immer etwas heller erscheinen) eine ziemlich gleiche Farbe und Farbintensität; dagegen zeichnet sich das von McPherson dargestellte Stickstoff-Benzoyl-Derivat, das gemäss der Formel $C_6H_5.N(.CO.C_6H_5).N:C_6H_4:O$ ein Chinonhydrazon-Derivat ist, durch etwa dreimal so intensive Farbe auch in Lösung aus. Das freie Oxyazobenzol schließt sich durch seine viel hellere Farbe der Sauerstoff-Verbindung an, wonach es also als echtes Hydroxylderivat zu sein scheint. Allein damit ist eine andere Beobachtung auf demselben Gebiet wieder nicht ohne weiteres vereinbar: nämlich die schon mit dem bloßen Auge zu beobachtende, aber anscheinend bisher noch niemals hervorgehobene Tatsache, daß die Oxyazobenzolsalze in Lösung noch viel intensiver (etwa 20 mal so stark) farbig sind, als freies Oxyazobenzol und sein Sauerstoff- und sogar noch 7 mal so stark farbig als sein Stickstoff-Derivat.

Wenn man also aus der Farbe und deren Änderungen, Schlüsse auf die Konstitution der sog. Oxyazokörper ziehen will, so folgt

aus dieser merkwürdigen Tatsache gemäß den obigen Entwickelungen wenigstens so viel, daß Oxyazobenzolsalze wohl nicht dieselbe Konstitution haben können wie das freie sog. Oxyazobenzol, oder mit anderen Worten, daß das sogen. Oxyazobenzol eine Pseudosäure ist; eine Ansicht, die Hantzsch im Gegensatz zu Auwers, Jakobson und Borsche[1]) vertreten hat.

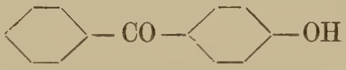
Die Ursache dieses starken Unterschiedes der Körperfarbe zwischen Wasserstoff- und Alkaliverbindungen und die Natur der Salzbildung des Oxyazobenzols soll nicht an dieser Stelle erörtert werden.

---

[1]) Ann. 334, 146.

Experimentelles.

p-Oxybenzophenon und Derivate.



Paraoxybenzophenon bildet, nach Döbner[1]) dargestellt, aus Alkohol umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 134° und löst sich auch in allen indifferenten Lösungsmitteln farblos auf; auch beim Erhitzen färben sich diese Lösungen nicht gelb. Wohl aber tritt beim Lösen des Ketons in Alkalien sofort eine gelbe Farbe auf, die von der Anwesenheit eines gelben Salzes herrührt. Aus der gelben Lösung von 1 Mol. Keton und 1 Mol. Alkali fällen Chlorbaryum, Bleiacetat und Silbernitrat die entsprechenden Salze als flockige Niederschläge, die ebenfalls alle gelb sind.

Das Kaliumsalz erhält man am besten durch Behandlung einer ätherischen Lösung des Ketons mit der berechneten Menge Kaliumäthylat bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser. Das feste Salz ist gleich der Lösung des Ketons in Kalilauge gelb. Das schnell auf einem Tonteller getrocknete Salz enthält zufolge der Analyse ein Molekül Kristallalkohol.

Für: $C_{13}H_9O_2K + C_2H_5OH$. Ber.: K = 13,83 %.
Gef.: K = 13,73 %, 13,5 %.

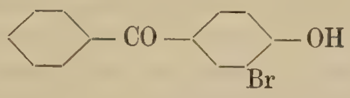
Über Schwefelsäure verliert es den Alkohol, behält aber die gelbe Farbe bei.

[1]) Ann. 210, 250.

Für: $C_{13}H_9O_2K$. Ber.: K = 16,56 %. Gef.: K = 16,47 %, 16,46 %.

Ähnlich dem Kaliumsalz erhält man das Ammoniumsalz durch Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des Ketons als gelben flockigen Niederschlag.

Monobrom-p-Oxybenzophenon und Derivate.



Dieses noch nicht beschriebene Produkt entsteht, wenn 4 g p-Oxybenzophenon in 100 g Eisessig gelöst mit 3,1 g Brom, ebenfalls in Eisessiglösung, unter mäßigem Kühlen behandelt werden. Nachdem die Lösung beinahe entfärbt ist, wird das Produkt mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und dann aus wenig Eisessig umkristallisiert, wobei etwas nebenbei gebildetes Dibrom-p-Oxybenzophenon entfernt wird. Am besten kristallisiert das Monobromoxyketon aus Benzol in Form von kleinen, weißen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 180°—181°.

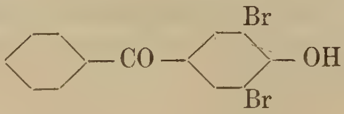
Für: $C_{13}H_9O_2Br$. Ber.: C = 56,32 %. H = 3,25 %. Br = 28,87 %.
Gef.: C = 56,36 %. H = 3,37 %. Br = 28,61 %.

Wie das oben beschriebene p-Oxybenzophenon, löst sich Monobrom-p-Oxybenzophenon in den üblichen Lösungsmitteln, auch beim Erhitzen zum Sieden, farblos auf. Ammoniak fällt aus einer ätherischen Lösung des Monobrom-p-Oxybenzophenons gelbliche Kristalle des Ammoniumsalzes.

Aus der Lösung des Ammoniumsalzes fällen Silber-Nitrat, Blei- und Quecksilber-Acetat gelbe Niederschläge; Chlorbaryum scheidet nur in ziemlich konzentrierten Lösungen langsam kleine, gelbe Tafeln aus. Das Kaliumsalz, in schon beschriebener Weise aus Monobrom-p-Oxybenzophenon und Kaliumäthylat dargestellt, besitzt eine etwas hellere Farbe als das p-Oxybenzophenonkalium, enthält aber keinen Kristallalkohol.

Für: $C_{13}H_8O_2BrK$. Ber.: K = 12,42 %. Gef.: K = 12,28 %.

Dibrom-p-Oxybenzophenon und Derivate.



Das noch nicht beschriebene Dibromketon wurde durch Eintragen von 6,2 g Brom, das mit etwas Eisessig verdünnt war, in eine Lösung von 4 g Oxybenzophenon in 150 g Eisessig gewonnen; die sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich entfärbende Lösung scheidet nach einiger Zeit Kristalle des Dibromderivats ab; man fällt die Eisessiglösung mit Wasser und erhält es aus 80 % Alkohol in Form farbloser, glänzender Nadeln vom Schmp. 151°—152°.

Für: $C_{13}H_7O_2Br_2$. Ber.: Br = 44,93 %. Gef.: Br = 44,94 %.

Ebenso wie p-Oxybenzophenon und dessen Monobromderivat löst sich auch der Dibromkörper in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und bei allen Temperaturen stets farblos auf.

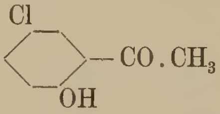
Die Salze des Dibrom-p-Oxybenzophenons unterscheiden sich von denen des p-Oxybenzophenons und des Monobrom-p-Oxybenzophenons dadurch, daß sie viel weniger intensiv gelb, manchmal sogar farblos sind. Das Kaliumsalz, wie die früher beschriebenen Kaliumsalze hergestellt, besitzt noch einen schwachen Stich ins Gelbe.

Für: $C_{13}H_6O_2Br_2K$. Ber.: K = 9,91 %. Gef.: K = 9,7 %, 9,79 %.

Dagegen gibt seine Lösung mit Bleiacetat und Silbernitrat und Chlorbaryum weiße Niederschläge, von denen das Ba-Salz aus Wasser leicht, und ebenfalls farblos, umkristallisiert werden kann.

Kohlensäure vermag die Salze nicht zu zersetzen.

m-Chlor-o-Oxyacetophenon und Derivate.

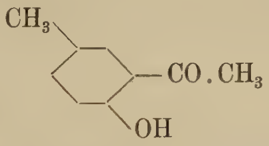


wurde in etwas abgeänderter Weise nach Nencki und Stöber[1]) dargestellt wie folgt: 30 g p-Chlorphenol wurden in 30 g Schwefel-

[1]) Berl. Ber. 30, 1769.

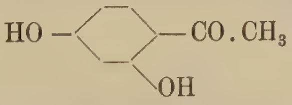
kohlenstoff gelöst, 40 g sublimiertes Eisenchlorid zugegeben und am Rückflußkühler 40 g Acetylchlorid eingetragen. Nach vollendeter Reaktion wurde auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erhitzt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und im Dampfstrom destilliert. Das in der Vorlage erhaltene ölige Produkt wurde vom Wasser abgetrennt, mit konzentrierter Natronlauge behandelt, das Natronsalz abgesaugt, mit Salzsäure zersetzt und das p-Chlor-o-Oxyacetophenon zunächst aus Alkohol, dann aus Ligroin kristallisiert, woraus es in schönen, glänzenden, flachen Prismen vom Schmp. 55°—56° erhalten wurde. Dieses Oxyketon zeigt, wenn vollkommen rein, nur einen äußerst schwachen Stich ins Gelbgrüne; seine Lösungen in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin sind stets farblos, die Salze dagegen sämtlich gelb.

m-Methyl-o-Oxyacetophenon.



ist nicht, wie das eben beschriebene m-Chlorderivat, gelbstichig, sondern farblos; doch tritt in seinen Salzen der chinoide Typus hervor, indem sie alle gelb sind.

2, 4-Oxyacetophenon oder Acetoresorcin und Derivate.



wurde nach Nencki und Sieber[1]) in rein weißen Nadeln vom Schmp. 142° erhalten. Es löst sich auch in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln farblos auf und gibt ebenfalls farblose Alkali-Lösungen, doch erscheint beim Erhitzen dieser Salzlösungen eine sehr hellgelbe Farbe, die beim Abkühlen verschwindet.

Quecksilber-Acetat und Bleiacetat geben mit einer Lösung des

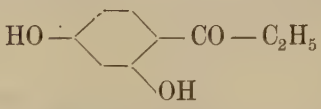
---

1) J. pr. Ch. (2) 23, 147.

Ammoniumsalzes voluminöse, weiße Niederschläge, Silbernitrat eine ebenfalls farblose kristallinische Fällung.

Das dem Acetyl-Resorcin nah verwandte

2, 4-Oxyphenyläthylketon oder Propionylresorcin



soll nach den Literaturangaben nicht farblos sein — was nach dem Vorhergehenden auffallend sein mußte. Wurde die von Goldzweig und Kaiser[1]) dargestellte kristallinische Masse in verdünnter Natronlauge gelöst und mehrmals mit Tierkohle gekocht, so schieden sich allerdings beim Ansäuern gelbe Nadeln aus, die aber durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser mit Zusatz von Tierkohle doch schließlich farblos erhalten wurden. Sie enthalten 1 Mol. Wasser, schmelzen als Hydrat bei 56^0, werden über Schwefelsäure wasserfrei und schmelzen dann bei 97,5^0.

Für: 1 Mol. Wasser. Ber.: 9,78 %. Gef.: 10,06 %.

Die Literatur-Angaben, wonach Propionyl-Resorcin, aus Wasser umkristallisiert, kein Kristallwasser enthalten und gelb sein soll, sind also unrichtig. Auch die von Goldzweig und Kaiser[1]) angegebene gelbe Farbe der Salze, hauptsächlich der Silber- und Bleisalze, rührte von Unreinigkeiten her; da aus reinem Propionylresorcin stets farblose Salze erhalten wurden.

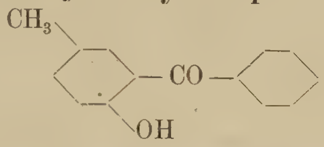
Bisher sind diejenigen Oxyketone behandelt worden, die im festen Zustande und in neutralen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform usw., stets farblos auftreten, also stets dem echten Phenoltypus entsprechen. Diesen gegenüber steht eine Zahl von Oxyketonen, die im festen Zustande und in Alkohol, Chloroform und dergleichen Lösungsmitteln gelb erscheinen und erst nachdem ihr Hydroxylwasserstoff durch Acetyl bezw. Benzoyl ersetzt worden ist, im echten farblosen Phenoltypus auftreten. In vielen Fällen werden diese Acetyl- und Benzoyl-Derivate in der Literatur als farbige Körper beschrieben; wenn sie aber in Lösung wiederholt mit Tierkohle gekocht bezw. sehr oft umkristallisiert oder in

---

[1]) J. pr. Ch. (2) 43, 91.

sorgfältiger Weise dargestellt werden, sind sie ausnahmslos farblos zu erhalten und erst dann also völlig rein.

m-Methyl-o-Oxyacetophenon.



Das mir von Herrn J. Moore B. A. B. Sc. zur Verfügung gestellte Präparat bildete zitrongelbe Kristalle, die nach allen Reinigungsversuchen gleich intensiv gelb blieben. Auch in Alkohol, Chloroform und Benzol löst es sich mit ziemlich gleicher Farbe auf; nur die Ligroinlösung ist kaum farbig, enthält also vorwiegend das echte Oxyketon.

Das farblose Benzoyl-Derivat wurde nach einer zweckmäßigen Änderung der üblichen Methode erhalten, nach der auch die übrigen Derivate sämtlicher farbiger Oxyketone dargestellt wurden.

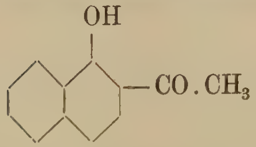
Man setzt zu den trockenen Natriumsalzen der Oxyketone, die in Chloroform oder Äther suspendiert sind, Benzoylchlorid bezw. Acetylchlorid in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen unter Schütteln so lange zu, bis die gelbe Farbe des Natriumsalzes verschwunden ist.

Unter diesen Bedingungen geht die Reaktion stets ganz glatt vor sich, während die Acylderivate nach der gewöhnlichen Methode manchmal gar nicht entstehen oder durch farbige Substanzen verunreinigt sind, die selbst durch oft wiederholtes Umkristallisieren kaum beseitigt werden können. Das zu verwendende Acetylchlorid muß natürlich frei von Essigsäure sein, da sonst eine gewisse Menge freies Oxyketon aus dem Natronsalz gebildet wird, das an dem Acetylderivat fest anhaftet und genügend ist, ihm eine schwach gelbe Farbe zu erteilen, die ebenfalls nur schwer entfernt werden kann.

Das Benzoylderivat des m-Methyl-p-Oxybenzophenons bildet, aus Alkohol umkristallisiert, kleine farblose Nadeln vom Schmp. 86°.

Für: $C_{21}H_{16}O_3$. Ber.: C = 79,74 %. H = 5,06 %.
Gef.: C = 79,51 %. H = 5,21 %.

Oxynaphtylmethylketon



wurde nach den Angaben von Friedländer[1]) in schönen, schwach gelben Kristallen vom Schmp. 103° erhalten und läßt sich weder durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol mit Zusatz von Tierkohle, noch durch Umkristallisieren aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol farblos erhalten.

Während gleich konzentrierte Zehntelnormal-Lösungen des Oxyketons in Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther fast gleiche Farbe und auch sehr ähnliche Absorptionsspektren besitzen, nimmt die (auch zehntelnormale) Lösung in Ligroin wie die des vorher besprochenen Ketons eine besondere Stelle ein, indem sie beinahe farblos ist. Trotz dieser Begünstigung des Phenoltypus in Ligroin wird durch Umkristallisieren auch aus diesem Lösungsmittel stets wieder ein gelbes Produkt erhalten, das ebenso intensiv farbig ist wie die aus Alkohol, Chloroform usw. umkristallisierten Proben.

Die Salze dieses Oxyketons zeigen deutlich auffallende Verschiedenheiten ihrer Farbe. Das Bleisalz bildet einen beinahe farblosen Niederschlag; das Quecksilbersalz ist hellgelb und das Bariumsalz tiefgelb.

Die Benzoyl- und Acetylderivate sind von Ullmann[1]) als schwach bräunlich beschrieben; doch erhält man durch Einwirkung der Säurechloride auf das trockene Natriumsalz nach der eben beschriebenen Methode, wie zu erwarten, farblose Produkte.

Das Acetylderivat kristallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen und aus Eisessig in farblosen Tafeln: es schmilzt erst bei 107,5°, und nicht nach der Literaturangabe[2]) schon bei 96,5°.

Für: $C_{14}H_{12}O_3$. Ber.: C = 73,68 %. H = 5,26 %.
Gef.: C = 73,42 %. H = 5,15 %.

Das Benzoylderivat bildet ebenfalls lange, farblose Prismen, löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und schmilzt erst bei 131°, und nicht wie angegeben[2]) schon bei 103,5°.

---

1) Berl. Ber. 28, 1946.
2) Berl. Ber. 30, 1466.

Für: $C_{19}H_{14}O_3$. Ber.: C = 78,61 %. H = 4,87 %.
Gef.: C = 78,42 %. H = 4,84 %.

Bromoxynaphtylmethylketon und Derivate.

$$C_{10}H_5Br\begin{cases}OH\\CO.CH_3\end{cases}$$

Zur Darstellung dieses noch nicht beschriebenen Körpers wurden 4 g Oxynaphtylmethylketon in 70 g Eisessig gelöst und mit 3,5 g Brom, ebenfalls in Eisessiglösung, behandelt. Die Bromierung findet sofort statt; durch Ausfällen des Produkts mit Wasser und Umkristallisieren aus 90 % Alkohol erhält man schöne, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 126—127 °.

Für: $C_{12}H_9O_2Br$. Ber.: Br = 30,07 %. Gef.: Br = 29,83 %.

Dieses Bromderivat ist im festen Zustande sowohl wie in Lösung intensiver gelb als das Oxynaphtylmethylketon selbst. In Ligroin löst es sich mit hellerer Farbe als in den übrigen Lösungsmitteln.

Das Natriumsalz wird am besten erhalten durch Zufügen des fein gepulverten Monobromoxynaphtylmethylketons zu einer heißen verdünnten Lösung von Natronlauge. Es kristallisiert beim Erkalten in gelben, wasserhaltigen Tafeln, anscheinend mit 3½ Mol Wasser. Da sich das Salz beim Erhitzen an der Luft zersetzt wurde zur Bestimmung des Wassers eine abgewogene Menge in einem Strom kohlensäurefreier Luft auf 100 ° erhitzt. Die Resultate stimmen sehr gut unter sich, sind aber ein wenig zu niedrig für 3½ Moleküle Wasser.

Für: $C_{12}H_8O_2BrNa + 3^1/_2 H_2O$. Ber.: H_2O = 17,7 %.
Gef.: H_2O = 17,1 %, 17,3 %, 17,3 %.

Eine Bestimmung des Natriumgehalts im getrockneten Salze gab

Für: $C_{12}H_8O_2BrNa$. Ber.: Na = 8,03 %. Gef.: Na = 8,1 %, 8,07 %.

Das wasserfreie Natriumsalz ist gelbgrün.

Von den übrigen Salzen ist das Bariumsalz durch besonders intensive Farbe ausgezeichnet, während die Blei- und Quecksilber-Salze vielleicht wegen ihrer voluminösen Beschaffenheit nur hellgelb sind.

Das Acetylderivat wurde durch Behandlung des in Chloroform suspendierten, trockenen Natriumsalzes mit Acetylchlorid bei etwa 50° erhalten; nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Natriumchlorids, Verdampfen des Chloroforms und Umkristallisieren aus Alkohol bildet es feine, farblose Nadeln vom Schmp. 107°, die in Chloroform und Benzol leicht, aber in Ligroin nur schwer löslich sind.

Für: $C_{14}H_{11}O_3Br$. Ber.: Br = 26,04 %. Gef.: Br = 25,76 %.

Das Benzoylderivat, in ähnlicher Weise wie das Acetylderivat dargestellt, kristallisiert ebenfalls aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 133—134°.

Für: $C_{19}H_{13}O_3Br$. Ber.: Br = 21,67 %. Gef.: Br = 21,45 %.

Oxynaphtyläthylketon

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OH & (\alpha) \\ CO \,.\, C_2H_5 & (\beta) \end{cases}$$

wurde nach der folgenden, von den Literaturangaben[1]) etwas abweichenden Methode viel leichter und in besserer Ausbeute erhalten. 20 g Chlorzink werden mit 16 g Propionsäure bis zur vollständigen Lösung des Chlorzinks erhitzt; alsdann werden im Ölbad bei 160°—170° 30 g α-Naphtol eingetragen und so lange noch erhitzt, bis die zunächst hellgelbe Flüssigkeit kirschrot geworden ist, was etwa 10 Minuten erfordert. Das erkaltete Produkt wird mit Wasser geschüttelt, bis das zuerst erhaltene Öl zu einer kristallinischen Masse erstarrt und alsdann durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, in zarten, schwach grüngelblichen Blättchen vom Schmp. 81° erhalten.

Gleich dem verwandten Oxynaphtylmethylketon sind seine Lösungen in Alkohol, Chloroform und Benzol gelb, wogegen gleich starke Lösungen in Ligroin fast farblos und selbst in viel konzentrierterem Zustande nur ganz schwach gelblich sind.

In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe; Chlorbaryum und Bleiacetat fällen aus der Lösung des Natriumsalzes gelbe Niederschläge. Das farblose Benzoylderivat bildet, aus Alkohol um-

---

[1]) Goldzweig u. Kaiser, J. pr. Ch. (2), 43, 95.

kristallisiert, Nadeln vom Schmp. 96,5°. In Benzol und Äther löst es sich leicht, in Alkohol schwer und in Ligroin kaum.

Für: $C_{20}H_{16}O_3$. Ber.: C = 78,94 %. H = 5,26 %.
Gef.: C = 78,69 %. H = 5,47 %.

Bromoxynaphtyläthylketon.

$$C_{10}H_5Br \begin{cases} OH & (\alpha) \\ CO.C_2H_5 & (\beta) \end{cases}$$

5 g des Oxynaphtyläthylketons wurden in 80 g Eisessig gelöst und mit 4 g (1 Mol.) Br versetzt; nachdem die Farbe des Broms verschwunden war, wurde mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkristallisiert. Das Bromoxyketon bildet schöne, gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 98°.

Für: $C_{13}H_{11}O_2Br$. Ber.: Br = 28,66 %. Gef.: Br = 28,31 %.

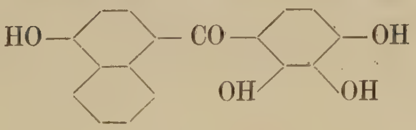
Ebenso wie durch Einführen eines Bromatoms in das methylierte Keton die Farbe des Produkts sowohl im festen Zustande wie in Lösung intensiver wird, ist das äthylierte Keton goldgelb, wogegen das bromfreie Keton nur schwach grüngelb ist.

Es löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und noch schwerer in Ligroin. Diese Lösungen sind mit Ausnahme der helleren Lösung in Ligroin ziemlich gleich intensiv gelb.

Blei- und Bariumsalze bilden intensiv gelb gefärbte Niederschläge. Das Benzoylderivat, aus dem trockenen Natriumsalz in ätherischer Suspension durch Behandlung mit Benzoylchlorid dargestellt, bildet aus Alkohol umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 126°; es löst sich in Äther und Benzol ziemlich leicht, in Alkohol in der Kälte schwer auf.

Für: $C_{20}H_{15}O_3Br$. Ber.: Br = 20,87 %. Gef.: Br = 20,63 %.

Tetraoxynaphtylphenylketon.

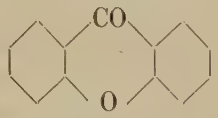


Das Tetraoxynaphtylphenylketon, nach den Angaben von Graebe und Eichengrün[1]) aus Gallussäure und α-Naphtol hergestellt, kristallisiert aus Alkohol in grüngelben Nadeln, schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 246°, und löst sich in gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer auf.

Das Tetraacetylderivat dieses Ketons soll angeblich gelb sein. Eine Wiederholung der Darstellung zeigte jedoch, wie zu erwarten war, daß die gelbe Farbe von Unreinigkeiten herrührte. Zur Darstellung des Acetylderivats wurde das Oxyketon mit Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat gekocht. Nach einer halben Stunde wurde die ursprünglich gelbe Lösung fast farblos. Das Acetylderivat wurde mit Wasser ausgefüllt, mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und so in weißen Nadeln vom Schmp. 130° (angegebener Schmp. 129°) erhalten.

Versuche, aus p-Bromphenylbenzoëester und Benzoylchlorid durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung eine Benzoylgruppe in die o-Stellung zur benzoylierten Hydroxylgruppe einzuführen, sind nicht gelungen. Ebensowenig Erfolg hatten Versuche zur Einführung einer Monochloracetylgruppe in Phenol und in α-Naphtol durch deren Erhitzen mit Chloressigsäure und Chlorzink auf höhere Temperatur.

Xanthon



wird zwar zuweilen als gelb beschrieben, ist aber tatsächlich farblos; denn es wurde nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in langen, ganz farblosen Nadeln vom Schmp. 173° erhalten.

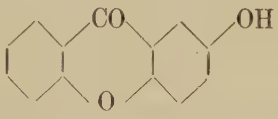
Ähnlich wie bei den Oxyketonen und Aldehyden der Benzolreihe durch die Einführung einer Hydroxylgruppe oft farbige Verbindungen auftreten, so sind auch die Oxyxanthone häufig gelb und zwar auch, wie im allgemeinen Teil schon erwähnt, die Meta-

[1]) A. 269, 315.

derivate, so daß also auch das Hydroxyl in Meta-Stellung zum Karbonyl Körperfarbe bezw. Umlagerung hervorrufen kann.

Dies bestätigte sich am

2-Oxyxanthon.



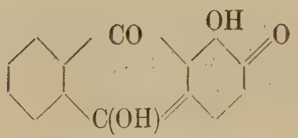
Auch nach sorgfältiger Reinigung dieses Präparats mußten die Angaben von Kostanecki[1]), daß es gelb ist und auch ein gelbes Natriumsalz bildet, bestätigt werden, da auch aus dem farblosen Benzoylderivat wieder das gelbe Oxyxanthon entstand. Die tief gelbe Lösung des rohen 2-Oxyxanthonnatriums wurde mit Benzoylchlorid behandelt, das Benzoylderivat von der farbigen Lösung abgesaugt und nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle in feinen, rein weißen Nadeln vom Schmp. 149° erhalten. Das Benzoylderivat ließ sich beim Erwärmen mit etwas Alkohol und Natronlauge auf dem Wasserbad leicht verseifen und liefert beim Ansäuern gelbliche Flocken des 2-Oxyxanthons, die aus Alkohol wieder als hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 234°—235° kristallisieren. Dieses sicher ganz reine 2-Oxyxanthon gab auch wieder ein gelbes Natriumsalz.

Diacetylalizarin im Vergleich mit Alizarin und Anthrachinon.

Wie bekannt, ist Alizarin in festem Zustande sowohl wie in Lösungen ausgesprochen rot, wogegen Anthrachinon, die Muttersubstanz des Alizarins, in festem Zustande sowohl wie in Lösungen nur schwach hellgelb ist. Diese große Farbenverschiedenheit, veranlaßt durch die Anwesenheit von Hydroxylgruppen, erinnert an dieselbe Eigenschaft bei Oxybenzophenonen und Oxyxanthonen; auch hier wird die Farbe von der Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffs bezw. von der Umstellung in eine neue, stärker saure chinoide Form herrühren, etwa von der folgenden

---

[2]) Berl. Ber. 25, 1648.

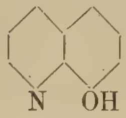


Dem entsprechend ist durch Einführung von Acetylgruppen zwar nicht ein farbloser Körper, wie bei den Oxyketonen und Oxyxanthonen, sondern ein hellgelber Körper zu erwarten, der also ebensolche Farbe wie das Anthrachinon selbst besitzt. In der Tat ist Diacetylalizarin, aus Alizarin durch Kochen mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat dargestellt, blaßgelb und im festen Zustande fast von derselben Farbintensität wie Anthrachinon (also nicht wie Dioxyanthrachinon). Nur in Lösungen erscheint das Acetylderivat etwas tiefer farbig. Es bildet flache Nadeln vom Schmp. 183°—184°.

Anhang.

A. Versuche mit 8-Oxychinolin-Derivaten.

8-Oxychinolin



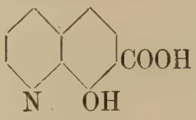
stellt bekanntlich farblose Nadeln dar, und bildet auch in allen indifferenten Medien, z. B. in Benzol oder Chloroform, farblose Lösungen, die sich auch beim Erwärmen nicht verändern — im Unterschiede zur wässerigen und noch mehr zur alkalischen Lösung. Denn diese Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur zwar auch farblos, werden aber beim Kochen deutlich gelb, um beim Erkalten sich wieder zu entfärben – wodurch also die Bildung einer chinoiden Form bei höherer Temperatur angezeigt wird [1]).

[1]) Dies Verhalten dieser Oxychinolin-Lösungen erinnert an das der Lösungen von o- und p-Nitrophenol. R. Hirsch hat in einer Abhandlung „Über die Konstitution der Nitrophenole" Berl. Ber. 36, 1898 darauf hingewiesen, dass beim Erhitzen der Lösungen der Natriumsalze dieser beiden Körper die Intensität der Farbe zunimmt. Er hat dem die auffallende Bemerkung hinzugefügt, daß die Intensität beim Abkühlen nicht mit derselben Geschwindigkeit, sondern erheblich langsamer zurückgeht.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche konnte zwar durch kolorimetrischen Vergleich die Zunahme der Farbeintensität beim Erhitzen und die Herstellung der ursprünglichen Farbe beim Erkalten bestätigt werden — nicht jedoch die den Gesetzen der chemischen Dynamik widersprechende Angabe, daß der ursprüngliche Zustand sich beim Erkalten langsamer wiederherstellt.

Das feste Natronsalz, aus einer alkoholischen Lösung des Oxychinolins durch Natriumäthylat gefällt, ist schwach gelblich. Durch Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung des Oxychinolins erhält man nicht sofort, aber nach einigen Minuten einen sehr hellgelben Niederschlag des Ammonsalzes.

8-Oxychinolinkarbonsäure und ihre Salze.



Wie bekannt, kristallisiert diese Säure aus Wasser in gelben Prismen mit 1 Mol. des Lösungsmittels[1]), das bei 100^0 entweicht, wobei sie schmutzig-weiß wird. In allen gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln löst sich die Säure sehr schwer und fast farblos auf; aus einer solchen alkoholischen Lösung wurden nach Behandlung mit Tierkohle fast farblose Kriställchen erhalten. Aus der Lösung der Säure in konzentriertem Ammoniak krystallisiert ein Diammoniumsalz

$$C_9H_5N \begin{matrix} ONH_4 \\ COONH_4 \end{matrix} + H_2O,$$

das zuerst vollkommen farblos ist, aber an der Luft allmählich unter der Abspaltung eines Moleküls Ammoniak gelb wird. Unter 100^0 verliert es ein Mol. Wasser und ein Mol. Ammoniak.

Verlust: $(NH_3 + H_2O)$. Ber.: 14,52 %. Gef.: 13,68 %.

Das auf 100^0 erhitzte Salz erwies sich alsdann als das Monoammoniumsalz

$$C_9H_5N \begin{matrix} OH \\ COONH_4 \end{matrix}.$$

Für: $(C_{10}H_6O_3N)NH_4$. Ber.: $NH_4 = 8,73$ %. Gef.: $NH_4 = 9,07$ %.

Natrium-, Kalium- und Rubidium-Hydroxyde geben, auch in sehr konzentrierten Lösungen nur intensiv gelbe Salze; Blei-, Baryum- und Silber-Salze erzeugen mit der Lösung des Ammonsalzes hellgelbe Niederschläge, Merkurichlorid aber eine tiefgelbe Fällung.

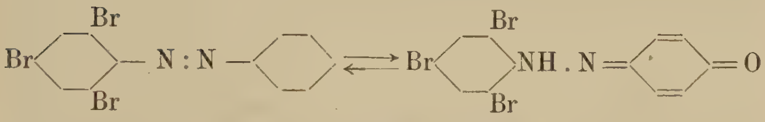
---

[1]) Berl. Ber. 20, 1217.

Danach ist also nur das Diammoniumsalz farblos. Die mit Salzsäure versetzte gelbe Lösung der Säure wird durch die Bildung eines farblosen Hydrochlorids sofort farblos, das im festen Zustande schmutzig-weiße Nadeln bildet.

B. Versuche mit Oxyazokörpern.

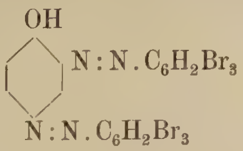
Tribromoxyazobenzol.



Da mir die Darstellung dieses Körpers von Hewitt und Aston[1]) nicht bekannt war, wandte ich die folgende Methode an, die etwas von der der oben genannten Autoren abweicht, aber auch nur sehr geringe Ausbeute lieferte. Zu einer Lösung von 3,2 g Phenol (3 Mol.) in einem halben Liter Wasser wird eine Lösung von 8 g Tribromdiazosulfat (1 Mol.) in einem gleichen Volum Wasser zugegeben und dann eine Lösung von Natriumacetat hinzugefügt. Die vorher farblose Lösung setzt alsdann einen flockigen braunen Niederschlag ab, der beim Extrahieren mit verdünntem Ammoniak eine Lösung des Tribromoxyazobenzol-Ammonsalzes liefert. Durch Ansäuern und Umkristallisieren des ausgefallenen Produkts aus 75 % Alkohol bekommt man das reine Tribromoxyazobenzol in schönen dunkelorangen Prismen vom Schmp. 169°.

Die Eigenschaften dieses Körpers sowie die seines Acetyl- und Benzoyl-Derivates, (von dem Schmp. 105° und 132°) stimmen mit den Angaben von Hewitt und Aston überein.

Aus dem braunen flockigen Niederschlag, den man bei der Darstellung des Tribromoxyazobenzols unter allen Bedingungen bekommt, erhält man Tribromoxydisazobenzol



---

1) Trans. chem. Soc. 78, 813.

Man digiert die frisch gefällte Substanz mit Alkali, wobei sie sich teilweise löst; aus dem Filtrate scheidet sich allmählich beim Stehen, rasch beim Erhitzen das Tribromoxydisazobenzol in reinem Zustand ab, wie eine Stickstoffbestimmung ergab:

Für: $C_{18}H_6N_4Br_6O$. Ber.: N = 7,23 %. Gef.: N = 7,4 %.

Aus Benzol kristallisiert der Disazokörper in schönen, dunkelorangeroten Nadeln, die bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Er löst sich in Alkohol nicht, wohl aber nach dem Benetzen in Kalilauge, ähnlich dem β-Naphtolazobenzol, zu einer tiefroten Flüssigkeit.

Kolorimetrischer Vergleich von Oxyazobenzolen und deren Derivaten in verschiedenen Lösungsmitteln.

Diese Versuche, deren Bedeutung im allgemeinen Teil erörtert worden ist, wurden mit dem bekannten Kolorimeter von Dubosque angestellt, und zwar mit $^1/_{1000}$-Normallösungen der Oxyazokörper und deren Derivate in verschiedenen Lösungsmitteln. Da die Lösungen der Natriumsalze, oder richtiger der Oxyazobenzol-Ionen, stets 10 bis 20 mal intensiver sind als die der übrigen Derivate, so wurden diese letzteren Lösungen mit einer $^1/_{1000}$-Normallösung der Natriumsalze in Wasser verglichen. In den folgenden Tabellen sind die Farbintensitäten gleichmolekularer Lösungen nebeneinander gestellt; die des Natriumsalzes ist = 100 gesetzt.

1. p-Oxyazobenzol und Derivate.

(Intensität des Natriumsalzes in Wasser und Alkohol = 100).

Substanz	Intensität in Alkohol	Intensität in Benzol	Intensität in Chloroform	Intensität in Ligroin
Freies p-Oxyazobenzol	4.76	4.68	4.66	3.16
Äthyläther	6.77	6.18	6.31	4.78
Acetylderivat	4.00	4.08	4.08	3.33
Sauerstoff-Benzoylderivat	4.00	4.06	4.25	3.46
Stickstoff-Benzoylderivat	14.20	14.24	14.28	Unlöslich
Azobenzol	3.31	3.35	3.34	2.87

m-Chlorbenzolazometakresol

(3) $Cl . C_6H_4 . N : N . C_6H_3 . CH_3 . OH$ (3, 4)

Verbindung	Intensität des Na-Salzes in Wasser	Intensität des freien m-Chlorbenzolazometakresols			
		in Alkohol	in Benzol	in Chloroform	in Ligroin
Hydrat des Axokörpers	100	6.64	5.07	5.71	3.94
Wasserfreier Axokörper	100	5.80	4.91	4.5	3.52

Tribromazophenol

(2, 4, 6) $Br_3 C_6H_2 . N : N . C_6H_4 . OH$.

Intensität des Na-Salzes in Wasser	Intensität des freien Tribromazophenols			
	in Alkohol	in Benzol	in Chloroform	in Ligroin
100	5.66	5.61	6.00	4.54

p-Brombenzolazodibromphenol

(4) $Br C_6H_4 . N : N . C_6H_2 Br_2 OH$ (3, 5, 4)

Intensität des Na-Salzes in Wasser	Intensität des freien p-Brombenzolazodibromphenols			
	in Alkohol	in Benzol	in Chloroform	in Ligroin
100	11	4.54	4.52	3.84

m-Dioxyazobenzol

$C_6H_5N:N.C_6H_3(OH)_2$ (2, 4)

Intensität des Na-Salzes in Wasser	Intensität des freien m-Dioxyazobenzols			
	in Alkohol	in Benzol	in Chloroform	in Ligroin
100	17.8	18.0	17.8	Nicht löslich

m-Oxyazobenzol.

Eine kleine Menge dieses Körpers, der mir zur Verfügung gestellt wurde, zeigte, in Alkohol, Benzol usw. gelöst, ebenfalls eine viel schwächere Farbe als sein Natronsalz in wässeriger Lösung — doch wurden genaue kolorimetrische Vergleiche nicht ausgeführt.

Lebenslauf.

Ich, Montague Bennett Blackler, Sohn des Zimmermanns Joseph Thomas Bennett Blackler und der Annie Blackler, geb. Reading, bin am 9. Febr. 1882 in London geboren. Der Konfession nach bin ich protestantisch.

Nachdem ich Surrey Lane und Sir Walter St. John's School besucht und im Jahre 1897 mit Stipendiumexamen verlassen habe, bezog ich Finsbury Technical College, wo ich drei Jahre studierte und im Jahre 1900 das Diplom des Instituts erhielt. Das folgende Jahr habe ich als „Junior Demonstrator" daselbst zugebracht und während der Zeit eine Arbeit über Dimethylsulfat veröffentlicht.

Im Jahre 1901 erlangte ich das „London County Council Senior Stipendium" und wurde im Oktober desselben Jahres an der Kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität immatrikuliert, wo ich nach Ablegung der „Verbandsprüfung" November 1901 unter Leitung des Herrn Prof. Hantzsch bis Juli 1903 arbeitete.

Im Herbst 1903 bezog ich die Universität Leipzig, wo ich mich mit dem Studium der physikalischen Chemie bis März 1903 befasste und danach bis Juli 1903 weiter bei Prof. Hantzsch arbeitete.

Während meiner Studienzeit habe ich an Vorlesungen und Übungen folgender Herrn Professoren und Dozenten teilgenommen:

In London: Prof. Silvanus Thompsen, Prof. Meldola und Prof. Dalby.

In Würzburg: Prof. Hantzsch, Prof. Tafel, Prof. Medicus, Prof. Wien, Prof. Krauss, Dr. Ley und Dr. Reitzenstein.

In Leipzig: Prof. Hantzsch, Prof. Ostwald, Prof. Luther, Prof. Pfeffer, Dr. Bodenstein und Dr. Natansen.

Allen meinen verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.